Über Verbindungen von Phenolen, Phenoläthern und Salicylaldehyd mit Neutralsalzen

Versuche über Alizarin-Eisen-Alkalisalze

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gustav Otto Baerlocher
aus St. Gallen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tübingen
Buchdruckerei von Georg Schnürlen
1919.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland,

auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, für die liebenswürdige Unterstützung und vielseitige Förderung bei Ausführung derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstande des chemischen Laboratoriums,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

für das mir stets entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen herzlichst zu danken.

Die Arbeiten A. Werners und seine Veröffentlichungen über neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie seit dem Beginn der 90er Jahre bedeuten eine wesentliche Erweiterung des üblichen Valenzbegriffs. Dem weiten Gebiet der Kohlenstoffverbindungen mit ihrer klaren und eindeutigen Systematik standen bis dahin die anorganischen Verbindungen systemlos und scheinbar keiner Ordnung unterworfen gegenüber. Die ausserordentliche Anzahl der anorganischen Kombinationen, die sich den üblichen Valenzanschauungen nicht einfügten, wuchs täglich und es mangelte nicht an Erklärungsversuchen für derartige aus dem Rahmen des überlieferten Valenzbegriffs hinausstrebende Erscheinungen.

Werners Theorie der Nebenvalenzen und seine Koordinationslehre gestattet nun eine festgegliederte Systematik, in die sich nicht allein die bis dorthin bekannten, sondern auch eine Fülle neuartiger anorganischer Verbindungen zwanglos einreihen liessen, die ihre Auffindungen den Werner'schen Anschauungen verdanken.

Grundlegend ist bei diesen neuen Anschauungen die Einteilung der anorganischen Verbindungen in solche erster Ordnung und solche höherer Ordnung.

Die Verbindungen erster Ordnung bestehen im wesentlichen aus zwei Elementen, wie die Oxyde, Sulfide, Halogenide usw. Ihre Konstitution entspricht durchaus den üblichen Wertigkeitsanschauungen, während bei den Verbindungen höherer Ordnung, wie den Hydraten, den Ammoniakaten, den Doppelsalzen u. a. ein ganz anderer Gesichtspunkt zur befriedigenden Erklärung ihrer Konstitution gewählt werden muss.

Die Verbindungen höherer Ordnung stellen sich als Vereinigungen mehrerer binärer Verbindungen dar und wurden lange Zeit als Molekülverbindungen im Gegensatz zu den einfachen Atomverbindungen aufgefasst, wobei dem Begriff der Molekülverbindung immer die Unterstellung des leichten Zerfalls in die einzelnen Bestandteile anhaftete. Diejenigen Verbindungen höherer Ordnung, die in wässriger Lösung nicht in die aufbauenden Moleküle zerfallen, nannte man Komplexverbindungen. Der Gegensatz von Molekülverbindung und Komplexverbindung besitzt aber nur graduellen Charakter.

Dagegen lassen sich nach Werner die Verbindungen höherer Ordnung vollkommen befriedigend in zwei scharf getrennte Gruppen einteilen: die Anlagerungsverbindungen und die Einlagerungsverbindungen.

Fast alle Verbindungen erster Ordnung sind befähigt, sich mit anderen Verbindungen ihrer Art zu vereinigen, d. h. solche anzulagern. Schwefeltrioxyd addiert z. B. Wasser, Chlorwasserstoff und Ammoniak in folgender Weise[1]):

$$O_3S + OH_2 = O_3S \,.\, OH_2$$
$$O_3S + ClH = O_3S \,.\, ClH$$
$$O_3S + NH_3 = O_3S \,.\, NH_3$$

Aus dem Verhalten dieser Verbindungen geht hervor, dass die Vereinigung der heterogenen Moleküle durch Atombindung zwischen dem positiveren Atom des Schwefeltrioxyds, also dem Schwefel, und den negativen Elementaratomen O, Cl, N der anderen Moleküle zustande kommt.

Die frühere Erklärung der Sauerstoffsäuren durch die Fähigkeit der zweiwertig gebundenen Sauerstoffatome, in Hydroxylgruppen überzugehen, gibt eine scheinbar einfache und zweckmässige Erklärung der Additionsvorgänge obiger Art, weist jedoch den Sauerstoffsäuren eine ungerechtfertigte Sonder-

---

1) Diese Formeln stellen keine Strukturformeln dar, sondern zeigen lediglich, welche Einzelkomponenten sich addieren.

stellung den Additionsverbindungen von Gruppen einwertiger Elemente gegenüber zu, wo, wie z. B. bei den Doppelhalogeniden die Bildung von hydroxylartigen Gruppen ausgeschlossen ist.

Infolgedessen scheidet bei dieser Vorstellung die Konstitution der durch Vereinigung von Halogeniden sich bildenden Verbindungen (Doppelhalogenide) aus dem Kreis der Erörterungen aus.

Nach dieser Theorie ist eine Analogie zwischen der Vereinigung zweier Oxyde zu einem Sauerstoffsalz:

$$K_2O + SO_3 = K_2(SO_4)$$

und der Vereinigung zweier Halogenide zu einem Halogenosalz

$$KCl + Au\,Cl_3 = K(Au\,Cl_4)$$

nicht zu erwarten und die Auffindung einer zweckentsprechenden Formulierung für die tatsächlich bestehende Analogie unmöglich gemacht.

Ebensowenig steht das Verhalten der Oxyde bei der Hydratisierung im Einklang mit der Anschauung, dass die Fähigkeit zur Bildung von Hydroxylgruppen als Ursache der Vereinigung von Oxyden mit anderen Verbindungen anzusehen sei. Während nach dem Valenzschema sich die sauerstoffreichsten Oxyde für die Hydratbildung am geeignetsten erweisen sollten, nehmen gerade diese (RuO_4; OsO_4) kein Wasser auf, wirken also nicht als Säureanhydride.

Uebrigens ist zwischen der Zahl der vorhandenen doppeltgebundenen Sauerstoffatomen und der Zahl der sich anlagernden Wassermoleküle keineswegs, wie nach der Valenztheorie zu erwarten, eine Abhängigkeit festzustellen. Die folgenden Fälle zeigen dies:

$$CO_2 + 1\,H_2O$$
$$SO_3 + 1\,H_2O$$
$$Cl_2O_7 + 1\,H_2O$$
$$P_2O_5 + 3\,H_2O$$

Auch die Hydratbildung bei gewissen Halogeniden, die durchaus der bei Oxyden analog ist und bei der Verbindungen entstehen, die dieselben Säureeigenschaften besitzen, wie die Hydrate der Oxyde, findet durch die Anschauung von der Bildung von Hydroxylgruppen keine Erklärung, da bei ihnen ja eine solche nicht möglich ist. So verbindet sich z. B. Platintetrachlorid mit zwei Molekülen Wasser zu einer Verbindung vom Charakter einer zweibasischen Säure:

$$Pt\,Cl_4 + 2\,H_2O = Pt\,Cl_4 \,.\, 2\,H_2O$$

Wenn bei den (bisher besprochenen) Anlagerungsverbindungen einfache Beziehungen von Molekül zu Molekül zum Ausdruck kommen, so sind bei der Bildung von Einlagerungsverbindungen wesentlich andere Erscheinungen zu beobachten.

Am Beispiel des Trinitrotriaminkobalts erörtert,

$$(Co\,(NO_2)_3 \,.\, (NH_3)_3)$$

zeigt sich, dass eine weitere Ammoniakaufnahme unter Bildung der Tetramminverbindung mit einer tiefergehenden Veränderung in der Funktion der drei Nitritgruppen verbunden ist. Während sich im Triammin sämtliche Nitritgruppen in undissoziierbarer Bindung befinden, bedingt die Aufnahme eines weiteren Ammoniakmoleküls die Dissoziierbarkeit des Gesamtmoleküls in zwei ionisierte Gruppen, dem Tetramin-dinitrokobalt-kation einerseits und dem Nitritanion andererseits, das hier durchaus den Charakter einer Nitritgruppe in Alkalinitriten trägt und hier wie dort durch verdünnte Säuren als salpetrige Säure abgespalten wird.

Aus einem derartigen Wechsel der Eigenschaften geht eine durch die Ammoniakaufnahme bedingte Aenderung der Konstitution hervor. Diese Konstitutionsänderung kann nur dadurch erfolgt sein, dass sich das Ammoniakmolekül zwischen die vorher direkt verbundenen Radikale Co und NO_2 eingeschoben hat im Sinne folgender Formulierung:

$$(H_3N)_3\,Co\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\NO_2\end{matrix} + NH_3 = (H_3N)_3\,Co\begin{matrix}NH_3)\,NO_2\\NO_2\\NO_2\end{matrix}$$

In ähnlicher Weise, wie beim Trinitro-Triaminkobalt verlaufen bei zahlreichen anderen Verbindungen die Einlagerungen von verschiedenartigen Atomgruppen unter jeweilig hervortretender Dissoziierbarkeit der vom Zentralatom abgedrängten negativen Reste.

Ein wesentliches Hilfsmittel zur Konstitutionsermittlung anorganischer Verbindungen bildet die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit in wässriger Lösung.

Durch die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziationsprodukte anorganischer Kombinationen ist die Möglichkeit gegeben, über die Art der gegenseitigen Bindung von Molekülen und Atomen Kenntnis zu erlangen. Die Bestimmung der Leitfähigkeit derartiger Verbindungen führt zu der Erkenntnis, dass sie in wässriger Lösung in 2, 3, 4 und mehr Ionen zerfallen können. Das Auftreten von Verbindungen, die den Strom praktisch nicht leiten, also nicht ionisiert sind, lässt den Schluss auf eine andersgeartete Bindung zu, als wie sie zwischen den Atomgruppen ionisierender Verbindungen besteht.

In fünf Ionen zerfällt z. B. das Hexammin-Platinchlorid:

$$Pt\,Cl_4 \cdot 6\,NH_3,$$

in vier Ionen das Luteokobaltchlorid:

$$Co\,Cl_3 \cdot 6\,NH_3,$$

das entsprechende Luteochromchlorid:

$$Cr\,Cl_3 \cdot 6\,NH_3,$$

und das Roseokobaltchlorid:

$$Co\,Cl_3 \cdot 5\,NH_3 \cdot H_2O.$$

In drei Ionen zerfällt das Purpureokobaltchlorid:

$$Co\,Cl_3 \cdot 5\,NH_3,$$

in zwei Ionen das Praseokobaltchlorid:

$$Co\,Cl_3 \cdot 4\,NH_3,$$

während das oben erwähnte Trinitro-Triamminkobalt

$$Co(NO_2)_3 \cdot (NH_3)_3$$

keinerlei Dissoziation aufweist.

Handhabe über die Natur der einzelnen Spaltstücke bieten analytische Anomalien der komplexen Verbindungen. Die Tatsache, dass sich im Luteokobaltchlorid die drei Chloratome durch die äquivalente Menge beliebiger anderer Säurereste ersetzen lassen, ohne dass sonst eine Aenderung in den Eigenschaften der Substanz auftritt, sowie ihre Fällbarkeit durch Silbernitrat aus wässriger Lösung führt in Verbindung mit der durch die Leitfähigkeit erwiesenen Dissoziierbarkeit in vier Ionen zu dem Schluss, dass neben den drei Chlorionen als viertes elektrolytisches Spaltstück das komplexe Ion

$$[Co(NH_3)_6] \equiv$$

auftritt.

Wenn andererseits im Fall des Praseokobaltchlorids nur zwei der drei Chloratome aus wässriger Lösung gefällt werden können, diese zwei allein durch äquivalente Säurereste ersetzbar sind und endlich die Leitfähigkeitsbestimmung den Zerfall der Verbindung in drei Ionen beweist, so führt die Summe dieser experimentellen Tatsachen zu dem notwendigen Schluss, dass dem dritten Chlorion eine ganz andere Stellung und Bindung im Gesamtmolekül zugewiesen werden muss, als den zwei dissoziierbaren, dass also neben den zwei ionisierten Cl-Atomen als drittes Ion der Komplex:

$$[Co(NH_3)_5 Cl] =$$

vorhanden sein muss.

Die durch diese Untersuchungen erwiesene Verschiedenheit der Bindung der Cl-Atome, sowie die unmittelbare Bindung der NH_3-Moleküle an das Metallatom führte zu einer wesentlichen Erweiterung des Valenzbegriffs.

Für die Bindung der NH_3-Moleküle an das Zentralatom wird die Wirkung einer neuen Art von Valenzen angenommen, welche ein Atom dann äussern kann, wenn es seine gewöhn-

lichen, die Hauptvalenzen, bereits abgesättigt hat. So äussert das Stickstoffatom im Molekül NH_3 eine Nebenvalenz gegen eine entsprechende des Co-Atoms. Die Zahl der Nebenvalenzen, die ein Atom äussern kann, ist fest beschränkt. So äussert der Stickstoff im Ammoniak und allen Derivaten desselben stets nur eine Nebenvalenz und das Co-Atom im Höchstfalle sechs, wie in den Luteokobaltverbindungen.

Des weiteren musste für das verschiedene Verhalten der Chloratome im Purpureokobaltchlorid eine Vorstellung geschaffen werden, die seinen Eigenschaften gerecht wird. Hier nimmt Werner für dasjenige Chloratom, welches sich in der wässrigen Lösung der Verbindung nicht als Ion verhält, eine direkte Bindung an das Co-Atom an, während die durch Einlagerung von NH_3 vom Zentralatom abgedrängten Chloratome als indirekt gebunden angesehen werden. Sie befinden sich gleichsam in zweiter Sphäre.

Die weitere experimentelle Verfolgung dieser Theorie ergab Gesetzmässigkeiten, die zu einer wohlgeordneten Systematik der anorganischen Verbindungen führten, in die sich die Verbindungen höherer Ordnung zwanglos einreihen lassen.

Wie schon ausgeführt, ist die Zahl der von einem Zentralatom geäusserten Nebenvalenzen nicht beliebig, vielmehr bei den Komplexen, wie man solche Ionen von der Art des oben erwähnten Hexamminkobaltikations nennt, gesetzmässig begrenzt.

Abgesehen von wenigen Fällen bleibt die Zahl der von einem Atom, welches im Komplex als Träger- oder Zentralatom wirkt, geäusserten Nebenvalenzen auf sechs beschränkt. Wo in einem Komplex sowohl Haupt- wie auch Nebenvalenzen angenommen werden müssen, beträgt die Gesamtzahl der Bindungsmöglichkeiten ebenfalls höchstens sechs. Aus letzterer Beobachtung geht hervor, dass ein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen nicht besteht, eine Erkenntnis, der Werner zweckentsprechenden Ausdruck gab, indem er für die Zahl der Bindungen eines Zentralatoms,

seien es Hauptvalenzen oder Nebenvalenzen, den Namen Koordinationszahl prägte.

Komplexe können in gleicher Weise als Kationen wie auch als Anionen auftreten, so dass einer grossen Zahl von komplexen Säuren eine nicht minder grosse Menge von komplexen Basen gegenübersteht und eine grosse Anzahl von Salzen weist zugleich komplexes Anion und Kation auf.

Als Beispiel für eine Verbindung mit komplexem Kation diene das Dinitrotetramminkobaltichlorid,

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\(\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}\right]\mathrm{Cl},$$

in dem zwei Nitroreste durch Hauptvalenzen, die vier Ammoniakmoleküle durch Nebenvalenzen an das Zentralatom gekettet sind.

Ein komplexes Anion tritt im Tetranitro-Diamminkobaltisauren Kalium auf

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_2\\(\mathrm{NO_2})_4\end{matrix}\right]\mathrm{K},$$

in welchem drei der Nitroreste durch Hauptvalenzen, der vierte Nitrorest und die zwei Ammoniakmoleküle durch Nebenvalenzen an das Kobaltatom gebunden sind. Das Kalium ist in diesem Falle durch eine Hauptvalenz an den vierten Nitrorest gebunden, der seinerseits also einmal durch eine Nebenvalenz mit dem Zentralatom, andererseits durch eine Hauptvalenz mit dem Kation verkettet ist.

Einen Körper endlich mit sowohl komplexem Anion, wie auch komplexem Kation stellt das Salz der Dinitrotetramminbase mit der Tetranitro-Diamminsäure des Kobalts vor.

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_4\\(\mathrm{NO_2})_2\end{matrix}\right]\cdot\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_2\\(\mathrm{NO_2})_4\end{matrix}\right]$$

Ein Komplex, der weder Säure noch Base, also auch kein Elektrolyt ist, liegt im oben bereits erwähnten Trinitrotriamminkobalt vor, in welchem das Kobalt drei Haupt- und drei Nebenvalenzen äussert:

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right].$$

Die Kenntnis komplexer Kationen, die zahlreichen Verbindungen höherer Ordnung zu Grunde liegen, rührt von den Feststellungen und Beobachtungen her, die man bei den Metallammoniakverbindungen gemacht hat. Besonders sind es das Ammoniak und gewisse organische Amine, die zu der Komplexbildung mit Metallen neigen, doch kann ihre Rolle durch viele Verbindungen erster und höherer Ordnung übernommen werden, wie vor allem durch Wasser, durch Kohlenstoffverbindungen wie Alkohole, Säuren, Ketone, Ester, Harnstoff, Phenole; ferner durch Metallhydroxyde, durch Salze usw.

Unter den verschiedenartigen Verbindungen höherer Ordnung besitzen namentlich diejenigen grosses Interesse, welche im komplexen Anion oder Kation ganze Moleküle Wasser oder anorganische bzw. organische Abkömmlinge des Wassers enthalten. Ein Wassermolekül wird unter diesen Umständen in der Nomenklatur als »Aquo« bezeichnet.

Ausgehend vom Hexamminkobaltichlorid,

$$[Co(NH_3)_6]\,Cl_3,$$

dem Typus einer Hexamminverbindung, erweist sich ein schrittweiser Ersatz der Ammoniakmoleküle durch Wasser als möglich, der zunächst zu einer Verbindung vom Typus des Aquopentamminkobaltichlorids führt

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NH_3)\\(H_2O)\end{matrix}\right]Cl_3,$$

in dem eines der Ammoniakmoleküle durch Wasser ersetzt ist.

Als Beispiel einer Verbindung, in der sämtliche ursprünglich vorhandenen Ammoniakmoleküle durch Wasser ersetzt sind, sei das Hexaquochromichlorid angeführt

$$[Cr(H_2O)_6]\,Cl_3,$$

das sich vom Hexamminchromichlorid

$$[Cr(NH_3)_6]\,Cl_3$$

ableitet.

Das Wasser, dem in früheren Zeiten eine physikalische Rolle als sog. »Kristallwasser« zuerteilt wurde, nimmt von diesem Gesichtspunkte aus an der Bildung des Moleküls wesentlichen Anteil.

Bei der Betrachtung der Hydrate von Metallsalzen verschiedener Art fällt die häufige Wiederkehr von gewissen Zahlen auf. Unter diesem Gesichtspunkte lassen sich die Hydrate in bestimmte Klassen oder Reihen anordnen.

Besonders häufig treten Metallsalze mit sechs Molekülen Wasser verbunden auf, wie folgende Beispiele zeigen.

$[Ni(OH_2)_6]Cl_2$; J_2; $(NO_3)_2$; $(ClO_3)_2$. —
$[Co(OH_2)_6]Cl_2$; $(ClO_3)_2$; $(BrO_3)_2$; S_2O_3 . —
$[Zn(OH_2)_6](NO_3)_2$; $(ClO_3)_2$; $(BrO_3)_2$. —
$[Mg(OH_2)_6]Cl_2$; Br_2; $(BrO_3)_2$; $(ClO_3)_2$. —
$[Ca(OH_2)_6]Cl_2$; $(JO_3)_2$. —
$[Sr(OH_2)_6]Cl_2$; Br_2 . —
$[Cu(OH_2)_6](NO_3)_2$. —
$[Al(OH_2)_6]Cl_3$; Br_3; J_3 . —
$[Fe(OH_2)_6](ClO_4)_3$.

In dieser Zusammenstellung haben jeweils die wasserreichsten Hydrate der betreffenden Metallsalze Beachtung gefunden, die in den meisten Fällen als die normalen anzusehen sind. Sämtliche Säurereste dieser Verbindungen besitzen ionogene Eigenschaften. Es liegen in ihnen also Verbindungen vor, die durchaus den Hexamminsalzen entsprechend gebaut sind. Diese Annahme erfährt eine besondere Unterstützung dadurch, dass es Verbindungen dieser Reihe gibt, die gleichzeitig Wasser und Ammoniak enthalten und als Uebergangsglieder von der Hexamminreihe zur Hexaquoreihe anzusehen sind.

Wenn man nun die für die Hexammine gültigen und experimentell nachgewiesenen Konstitutionseigentümlichkeiten auf die Hydrate überträgt, so muss angenommen werden, dass die sechs Wassermoleküle in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen und die Säurereste in zweiter Sphäre gebunden sind.

Eine solche Vorstellung von der Konstitution der Hexahydrate bedingt die Forderung, dass die Hydrate mit weniger Wasser Säurereste in nichtionogener Bindung enthalten müssen. Die experimentelle Bestätigung dieser Folgerung stösst auf grosse Schwierigkeiten, da in wässriger Lösung, wie sie zu solchen Untersuchungen angewendet werden muss, die wasserärmeren Hydrate meist sehr rasch in die wasserreichsten, normale Formen überzugehen geneigt sind.

Ebenso, wie bei den Metallammoniakaten bestehen auch bei den Hydraten Komplexe, die weniger oder mehr als sechs mit dem Zentralatom koordinierte Wassermoleküle enthalten.

Ein Beispiel hiefür bieten die Kupfersalze, die, wenn die Salze anderer zweiwertiger Metalle sechs Moleküle Wasser aufweisen, ihrerseits nur vier Moleküle enthalten. Folgende Kupfersalze, welche alle isomorph sind [1]), stellen schöne Beispiele dieser Art dar. Die in der Zusammenstellung beigefügten entsprechenden Salze des Zinks, Magnesiums, Mangans, Nickels, Kobalts enthalten sechs Moleküle Wasser.

$[Cu(OH_2)_4](SiF_6)$; $[Zn(OH_2)_6](SiF_6)$; $[Mg(OH_2)_6](SiF_6)$

$[Cu(OH_2)_4](TiF_6)$; $[Zn(OH_2)_6](TiF_6)$; $[Mn(OH_2)_6](TiF_6)$

$[Cu(OH_2)_4](SnF_6)$; $[Zn(OH_2)_6](SnF_6)$; $[Ni(OH_2)_6](SnF_6)$

$[Cu(OH_2)_4]\left(Nb\begin{matrix}O\\F_5\end{matrix}\right)$; $[Zn(OH_2)_6]\left(Nb\begin{matrix}O\\F_5\end{matrix}\right)$

$[Cu(OH_2)_4]\left(Mo\begin{matrix}O\\F_5\end{matrix}\right)$; $[Zn(OH_2)_6]\ Mo\begin{matrix}O\\F_5\end{matrix}\Big)$

$[Cu(OH_2)_4]\left(Mo\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right)$; $[Zn(OH_2)_6]\ Mo\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\Big)$; $[Co(OH_2)_6]\left(Mo\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right)$

Neben diesen Tetrahydraten von Kupfersalzen seien noch angeführt

$[Co(OH_2)_4](CH_3COO)_2$; $[Ni(OH_2)_4](CH_3COO)_2$

$[Be(OH_2)_4]SO_4$; $(ClO_4)_2$

$[PO_4][Na(OH_2)_4]_3$; $[AsO_4][Na(OH_2)_4]_3$

$$[PO_4]\begin{bmatrix}NH_4\\H\\Na(OH_2)_4\end{bmatrix}$$

1) E. Mauro, Zeitschrift für anorganische Chemie 2, 30 (1892).

Neben diesen Reihen zeigt sich häufiger das Auftreten von sieben Molekülen Wasser in komplexen Hydraten. Scheinbar liegt hier eine Ueberschreitung der Koordinationszahl sechs vor. Bei näherer Betrachtung der der Mehrzahl dieser Salze zu Grunde liegenden Anionen im Vergleich mit den Kaliumsalzen eben dieser Anionen, deren Konstitution einwandfrei festgestellt ist, zeigt sich, dass in diesen Fällen ein Wassermolekül als dem Anion eingelagert anzusehen ist, so dass diese Salze wiederum der Hexaquoreihe einzugliedern sind.

Die Verbindung

$$Ni\,(CrF_5) + 7\,H_2O$$

besitzt ein dem Kaliumsalz

$$K_2\left[Cr\begin{matrix}F_5\\OH_2\end{matrix}\right]$$

analoges Anion. Ihre Konstitution ist also folgendermassen zu formulieren:

$$[Ni\,(OH_2)_6]\left[Cr\begin{matrix}F_5\\OH_2\end{matrix}\right]$$

Als ebenso konstituiert sind folgende Salze mit sieben Molekülen Wasser anzusehen:

$$[Co\,(OH_2)_6]\left[Cr\begin{matrix}F_5\\OH_2\end{matrix}\right];\ \left[\overset{III}{V}\begin{matrix}F_5\\OH_2\end{matrix}\right];\ \left[\overset{IV}{V}\begin{matrix}(OH)_2\\F_4\end{matrix}\right]$$

$$[Ni\,(OH_2)_6]\left[V\begin{matrix}F_5\\OH_2\end{matrix}\right];\ \left[V\begin{matrix}(OH)_2\\F_4\end{matrix}\right]$$

$$[Zn\,(OH_2)_6]\left[V\begin{matrix}F_5\\OH_2\end{matrix}\right];\ \left[\overset{V}{\begin{matrix}(OH)_2\\V\,F_3\\O\end{matrix}}\right];\ \left[\overset{IV}{V}\begin{matrix}(OH)_2\\F_4\end{matrix}\right]$$

Wir bemerken, dass hier auch bei den Anionen durch diese Verteilung des Wassers die Koordinationszahl sechs verwirklicht ist.

Ausser diesen Salzen enthalten bekanntlich viele Sulfate der zweiwertigen Metalle — die Vitriole — sieben Moleküle Wasser. Bei diesen ist das siebte Molekül entweder an den Schwefelsäurerest im Anion gebunden oder es muss das Vor-

handensein einer Nebenvalenzbindung in zweiter Sphäre angenommen werden:

$$[Fe\,(OH_2)_6]\,[SO_4 \,.\, H_2O] \quad \text{oder} \quad [Fe\,OH_2)_6]\,\begin{matrix} SO_4 \\ OH_2 \end{matrix}$$

Des weiteren enthalten zahlreiche Salze zwölf Moleküle Wasser. Hier nimmt Werner Doppelwassermoleküle an, so dass auch bei diesen Aquokationen die Koordinationszahl sechs bestehen bleibt.

Man trifft sechs solcher Doppelmoleküle Wasser bei den Alaunen, aber auch besonders bei Salzen von Halogenosäuren an:

$$\left[\overset{III}{Me}\,(O_2H_4)_6\right]\begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \end{matrix}\overset{I}{Me}$$

$$[Mg\,(O_2H_4)]\,Pt\,Cl_6;\quad [Zn\,(O_2H_4)_6]\,(Au\,Cl_4)_2$$

Für die Annahme von Doppelmolekülen in diesen Verbindungen spricht auch, dass das flüssige Wasser zweifellos nicht monomolekular ist.

Bei den Hydraten, die zwischen sieben und zwölf Molekülen Wasser liegen, besteht die Möglichkeit, sie auf die Sechserreihe zurückzuführen, indem man das gleichzeitige Bestehen von doppelten und einfachen Wassermolekülen annimmt.

Bei den Hydraten mit acht Molekülen wäre es immerhin möglich, dass ihnen ein Oktaquokation zu Grunde liegt, da die Koordinationszahl acht bei Anionen zweifellos vorkommt, wie in den Oktocyanomolybdänaten bzw. -wolframaten:

$$\left[\overset{IV}{Mo}\,(CN)_8\right]\overset{I}{Me_4};\quad \left[\overset{IV}{W}\,(CN)_8\right]\overset{I}{Me_4}$$

Die wenigen Hydrate mit mehr als zwölf Molekülen Wasser auf ein Metallatom wird man wohl so erklären müssen, dass sie einmal sechs Doppelwassermoleküle und ausserdem noch solche Wassermoleküle enthalten, die in der Art des siebten in Vitriolen gebunden sein können.

Hydrate mit fünf Wasser sind im ganzen nicht häufig. Man erinnert sich sofort an das Kupfersulfat-pentahydrat (den

gewöhnlichen Kupfervitriol), sodann an einige Natriumsalze, welche wie das Na_2CO_3 und Na_2SO_4, Na_2CrO_4 auf zwei Atome Natrium fünf Moleküle Wasser besitzen. Was das Kupfersulfat-pentahydrat betrifft, so enthält es höchstwahrscheinlich ein Tetraquokupferkation, während das fünfte Wassermolekül, wie in den Sulfaten mit sieben Molekülen Wasser, gebunden ist (siehe S. 18). Bei den Hydraten obiger Natriumsalze ist es möglich, dass Pentaquo-kationen vorliegen, das Natrium darin also die Koordinationszahl fünf aufweist.

Das Vorkommen von Triaquokationen muss man besonders bei vielen Natrium- und Lithiumsalzen annehmen:

$[Na(OH_2)_3]\,CH_3COO$; JO_3; JO_4; (SH)
$[Na(OH_2)_3]_2\,PtCl_6$; $SnCl_6$; S_4; S_5; S_2O_6
$[Na(OH_2)_3]_3\,SbS_4$;
$[Na(OH_2)_3]_4\,[Fe(CN)_6]$
$[Li(OH_2)_3]$ Cl; Br; J; ClO_4; NO_3

Ebenso bilden Lithium- und Natriumsalze, sowie einige Kaliumsalze Dihydrate. Es ist wahrscheinlich, dass hier Diaquokationen auftreten.

$[Li(OH_2)_2]$ Cl; Br; CH_3COO;
$[Na(OH_2)_2]$ Cl; Br; J; (JO_3): JO_4; PO_4H_2
$[K(OH_2)_2]$ F; $[K(OH_2)_2]_4\,(P_2O_6)$
$\left.\begin{matrix}[K, Na(OH_2)_2]\\ [K, Na(OH_2)_2]\end{matrix}\right\}$ S; $\left.\begin{matrix}[Na(OH_2)_2]\\ [Na(OH_2)_3]\end{matrix}\right\}S_2O_3$

Auch ein Silberfluorid mit zwei Molekülen Wasser ist bekannt:

$[Ag(OH_2)_2]$ F.

Hydrate mit einem Molekül Wasser beobachtet man besonders bei den Alkalimetallsalzen nicht selten, wie die folgenden Beispiele zeigen:

$LiCl \cdot H_2O$; LiBr, (J; $CH_3COO) \cdot H_2O$
$NaClO_4$, $(JO_3) \cdot H_2O$; $Na_2S_2O_4 \cdot H_2O$
$Na_2CrO_4 \cdot 2\,H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot H_2O$
$K_2SO_3 \cdot 2$ und $1\,H_2O$; $K_2S_2O_3 \cdot 1$ und $5/3\,H_2O$

$K\,H\,(COO)_2 \cdot 3\,H_2O$; $Rb_3\,PO_4 \cdot 4\,H_2O$
$Rb_2\,(COO)_2 \cdot H_2O$; $Cs_3\,PO_4 \cdot 5\,H_2O$.

Bei diesen Monohydraten bleibt es zweifelhaft, ob sie ein Monaquokation enthalten, also Einlagerungsverbindungen vorstellen, oder ob es sich bei ihnen um Anlagerungsverbindungen handelt, wonach sie Nichtelektrolyte wären.

$$[Na\,(OH_2)]\,ClO_4 \text{ oder } \left[Na\begin{matrix}(OH_2)\\ClO_4\end{matrix}\right]$$

Die vom Sauerstoff im Wasser geäusserte Nebenvalenz kann sowohl in anorganischen wie in organischen Abkömmlingen des Wassers in Wirkung treten.

Durch diese Annahme fügt sich eine neue grosse Anzahl von Verbindungen, deren Konstitution bisher unaufgeklärt war, in die Klassen der Ammin-, bzw. Aquokationen ein. Hierzu gehören in erster Linie die Verbindungen, die durch Eintritt von Metallhydroxyden an Stelle von Wasser entstanden gedacht werden können und die man bisher als basische Salze formulierte. Unter ihnen sind auch mehrere Mineralien zu nennen. Ich führe von solchen Verbindungen folgende an:

$$Ca\,Cl_2 \cdot 3\,Ca(OH)_2 \cdot 12\,H_2O = \left[Ca\left(\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\!\!>\!\!Ca\,(OH_2)_4\right)_3\right] Cl_2;$$

$$Cu\,Cl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2 = \left[Cu\left(\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\!\!>\!\!Cu\right)_3\right] Cl_2 \quad ^{1)}$$

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2 = \left[Ni\left(\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\!\!>\!\!Cu\right)_3\right] (NO_3)_2 \quad ^{2)}$$

1) Als Mineral Atakamit genannt.
2) Mailhe, Compt. Rend. 134, 233 (1902).

$$3\,Al_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot K_2O \cdot 6\,H_2O = \left[Al\left(\begin{matrix} OH \\ OH{-}Al \\ OH \end{matrix} \right)_2 \right] \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4K \end{matrix}$$ [1])

Die bisher angeführten Salze gehören in die Klasse der Hexaquokationen. Es sind auch derartige basische Salze bekannt, welche den Tetraquo- und den Diaquokationen entsprechen.

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O - \left[Mg\left(\begin{matrix} H \\ O \\ \diagdown\!\diagup \\ O \\ H \end{matrix} Mg(OH_2)2{,}5 \right)_2 \right] (NO_3)_2$$

$$Ba\,Br_2 \cdot Ba(OH)_2 \cdot 4\,H_2O = \left[Ba\left(\begin{matrix} OH \\ \diagdown\!\diagup \\ OH \end{matrix} Ba\,(OH_2)_4 \right) \right] Br_2$$

Ueberaus zahlreich sind Verbindungen, in welchen sauerstoffhaltige organische Verbindungen die Rolle des Wassers in den Aquokomplexen übernehmen. So gibt es Komplexe mit ein- und mehrwertigen Alkoholen, Ketonen, Säuren, Estern, ferner mit Aminosäuren, Peptiden, dem Betain, Urethan, Harnstoff und Thioharnstoff.

Von derartigen Verbindungen seien folgende angeführt [2]):

Verbindungen mit eingelagertem Alkohol:

$[Mg\,(CH_3OH)_6]\,Cl_2$; $[Mg\,(C_2H_5OH)_6]\,Cl_2$;

$[Co\,(Glykol)_3]\,Br_2$; Cl_2; $(NO_3)_2$ ebenso bei Ni-salzen;

$\left[Cu \begin{matrix} (Glykol)_2 \\ (OH_2)_2 \end{matrix} \right] SO_4$;

$[Co\,(Glycerin)_3]\,SO_4 \cdot H_2O$; $[Co\,(Pinakon)_3]\,(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$;

$[Ca\,(Glycerin)_3]\,(OH)_2$; $[Ca\,(Glycerin)_3]\,Cl_2$;

$[Ca\,(Glycerin)_4]\,Cl_2$; $[Ba\,(Glycerin)_3]\,(OH)_2$; $[Ba\,(Erytrit)_3]\,(OH)_2$

1) Als Mineral Alaunstein genannt.

2) In den Zusammenstellungen sind die Verbindungen nach den Koordinationszahlen geordnet, so dass jeweils diejenigen mit der Koordinationszahl 6 an erster Stelle stehen, dann die mit 4 usw.

In diesen Verbindungen äussert beim Glykol und Pinakon jedes Sauerstoffatom eine Nebenvalenz, nicht aber beim Glycerin und den anderen höherwertigen Alkoholen.

$[Li\ (CH_3OH_4)]\ Cl_2$

$[Ca\ (CH_3OH)_3]\ Cl_2$

$[Co\ (Glykol)_2]\ Cl_2;\ Br_2$

$[Li\ (CH_3OH)_3]\ Cl_2$

$[Na\ (CH_3OH)_3]\ J$

$[Ca\ (CH_3OH)_3]\ Cl_2$

$[Ca\ (C_2H_5OH)_3]\ Cl_2;\ Br_2$; ebenso mit n-Propylalkohol und Isobutylcarbinol.

$[Na\ (C_2H_5OH)]\ J$

Verbindungen mit eingelagertem Keton und Aldehyd.

$[Mg\ (CH_3COCH_3)_6]\ J_2$;

$[Na\ (Glukose)_2]\ Br;\ (Cl\ .\ H_2O)$

$[Na\ (Glukose)]\ Br;\ (Cl\ .\ {}^1/_2\ H_2O)$

$[Li\ (Saccharose)]\ Br;\ (Cl;\ J) + 2\ H_2O$

Hierzu gehören vielleicht auch folgende Formaldehydverbindungen von Metallhydroxyden [1])

$Ca\ (OH)_2\ .\ 2\ CH_2O$

$Sr\ (OH)_2\ .\ CH_2O\ .\ 3{,}5\ H_2O$

$2\ Zn\ (OH)_2\ .\ CH_2O\ .\ H_2O$

$3\ Cu\ (OH)_2\ .\ 4\ CH_2O\ .\ H_2O$

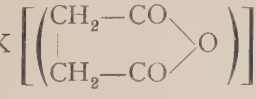
Verbindungen mit eingelagerten Säuren, Ester und Anhydrid.

$[Mg\ (H\ COOH)_6]\ Br_2$;

$[Mg\ (CH_3COOH)_6]\ Br_2$;

$[Mg\ (Propionsäure)_6]\ J_2$; $[Mg\ (Buttersäure)_6]\ J_2$;

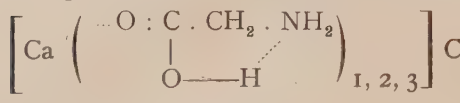
$[Mg\ (CH_3COO\ C_2H_5)_6]\ J_2$;



1) H. Franzen und L. Hauck, Journ. f. pr. Ch (2), 91, 261 (1915).

Verbindungen mit Aminosäuren und Betain[1]).

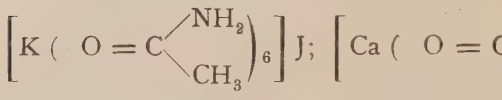
$Ca\,Cl_2 \cdot 1{,}2$ und $3\ (CH_2(NH_2)\,COOH) \cdot X\,H_2O =$

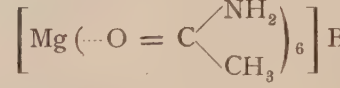


$Ca\,Cl_2 \cdot 2$ Glycylglycin.

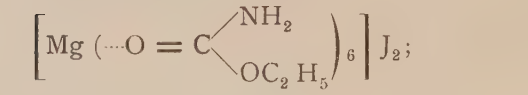
$KJ \cdot 1$ Betain $2\,H_2O$ [2]).

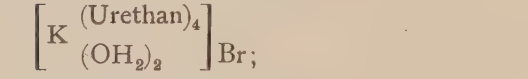
Verbindungen mit Säureamiden (Urethan, Harnstoff, Thioharnstoff).





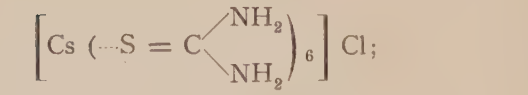
$[Mg\,(Acetanilid)_6]\,Br_2$;





$[Ca\,(Harnstoff)_6]\,(NO_3)_2$;

$[Al\,(Harnstoff)_6]\,(ClO_4)_3$;



$[Na\,(CH_3CO\,NH_2)_2]\,Br;\ J$;

[Na (Harnstoff)] Cl.

Auch von Phenolen existieren derartige Anlagerungsverbindungen. Wöhler fand nämlich eine Verbindung von Blei-

---

1) Dass die Bindung dieser Moleküle an das Metallatom durch ein Sauerstoffatom der Karbonylgruppe und nicht durch das Stickstoffatom bewirkt wird, geht daraus hervor, dass das Betain, welches koordinativ gesättigten Stickstoff enthält, der daher keine Nebenvalenzen mehr äussern kann, auch eine derartige Verbindung bildet.

2) P. Pfeiffer, B. 48, 1289 (1915).

acetat mit einem Molekül Hydrochinon und einem Molekül Wasser [1]). Ausserdem findet sich in der Patentliteratur [2]) die Angabe, dass bestimmte Phenole aus Gemischen in Form ihrer Anlagerungsverbindungen an Neutralsalze gewonnen werden können. Die Patentschrift spricht von Carvacrol-, o-Chlorphenol-, Guajakol-, Kreosol- und Eugenol-Verbindungen mit Alkalisalzen organischer Säuren und mit Calcium-, Strontium- und Lithium-Chlorid. Formeln derartiger Verbindungen sind nicht angegeben.

Dagegen wurden in den letzten Jahren auch derartige Verbindungen der Phenole aufgefunden, deren genaue Zusammensetzung bekannt ist. Und zwar vom Brenzcatechin, aber auch vom gewöhnlichen Phenol [3]) und vom Eugenol [4]). Diese Einlagerungskomplexe sind durch grosse Kristallisationskraft ausgezeichnet. Man fand sie bis jetzt vorwiegend bei Alkalisalzen organischer Säuren, aber auch bei Alkalisalzen komplexer Säuren und bisher an einem Falle auch bei einem Metallchlorid.

Neben dem Phenol treten bei diesen Verbindungen häufig noch anders geartete Moleküle in den Komplex ein, wie Wasser, Alkohol und organische Säuren, so dass Mischtypen entstehen.

Folgende Zusammenstellung enthält die bisher beobachteten Formen.

I. Verbindungen mit Brenzcatechin.

Formiate.

$HCOO\,Na \,.\, C_6H_4(OH)_2 \,.\, H_2O$;
$HCOO\,Na \,.\, 2\,C_6H_4(OH)_2$;
$HCOOK \,.\, C_6H_4(OH)_2$;

1) Ann. 69, 299.
2) D.R.P. 100418 (Chem. Zentrbl. 1899, I, 764.)
3) Weinland und W. Denzel, B. 47, 2244, 2990 (1914).
4) Weinland und H. Neff, Arch. f. Pharm. 252, 600 (1914).

$4\,HCOOK \cdot 7\,C_6H_4(OH)_2 \cdot H_2O$;
$2\,HCOOK \cdot 7\,C_6H_4(OH)_2$.

Acetate.

$CH_3COOK \cdot C_6H_4(OH)_2$;
$2\,CH_3COOK \cdot 5\,C_6H_4(OH)_2$
$NaCOOCH_3 \cdot 2\,C_6H_4(OH)_2 \cdot CH_3COOH$

Succinate.

$COOK \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot 2\,C_6H_4(OH)_2$
$COOK \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK \cdot 3\,C_6H_4(OH)_2 \cdot 4{,}5\,H_2O$
$COOK \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOK \cdot 5\,C_6H_4(OH)_2 \cdot H_2O$

Salicylat.

$C_6H_4(OH) \cdot COONa \cdot C_6H_4(OH)_2 \cdot H_2O$

Benzolsulfonsaures Salz.

$C_6H_5SO_3K \cdot C_6H_4(OH)_2$

Calciumchlorid.

$CaCl_2 \cdot 4\,C_6H_4(OH)_2 \cdot 2\,C_2H_5OH$

Salze von komplexen Aluminium-Brenzcatechinsäuren.

$[Al(C_6H_4O_2)_3]\,K_2H \cdot 3\,C_6H_4(OH)_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$
$2\,[Al(C_6H_4O_2)_3]\,Na_2H \cdot 2\,[Al(C_6H_4O_2)_2]\,Na \cdot 5\,C_6H_4(OH)_2 \cdot 23\,H_2O$;
$[Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_3 \cdot [Al(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_2H \cdot 4[Al(C_6H_4O_2)_2]\,NH_4 \cdot 2\,C_6H_4(OH)_2 \cdot 29\,H_2O$

II. Verbindung mit Phenol.

$CH_3COOK \cdot 2\,C_6H_5OH$.

III. Verbindung mit Eugenol.

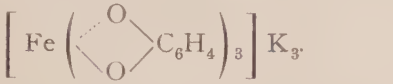
$[Fe(C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)O)_4]\,K \cdot C_6H_3(C_3H_5) \cdot (OCH_3) \cdot (OH)$.

Was die Konstitution aller dieser Phenolverbindungen be-

trifft, so wird man sie alle als Einlagerungsverbindungen ansehen müssen.

Beim Brenzcatechin erhebt sich allerdings die Frage, ob es in diesen Komplexen eine oder zwei Koordinationsstellen einnimmt.

In den sehr charakteristischen komplexen Anionen, die das Brenzcatechin mit dreiwertigem Eisen und Aluminium bildet, nimmt es zwei Koordinationsstellen ein:



Dies geht einerseits daraus hervor, dass die analogen blauen Trioxalato-chromiate sich in Spiegelbildisomere haben spalten lassen [1]). Diese Spiegelbildisomerie ist aber nur möglich unter der Annahme, dass der Oxalatorest zwei Koordinationsstellen einnimmt, wie in anderen Fällen solcher Spiegelbildisomerie ein Molekül Aethylendiamin.

Des weiteren würde das Eisenatom im erwähnten Anion nur die Koordinationszahl drei aufweisen, wenn die Brenzcatechinreste nur je eine Koordinationsstelle einnehmen. Das Eisen weist jedoch in seinen Komplexen durchweg die Koordinationszahlen sechs oder vier auf, und das Auftreten der Koordinationszahl drei würde eine ungewöhnliche Anomalie bedeuten.

Auch erklärt sich die intensive Farbe und die grosse Beständigkeit des Tribrenzcatechinato-ferrianions in alkalischer Lösung durch das Vorhandensein einer Nebenvalenzbindung neben einer solchen durch Hauptvalenz.

Ferner lässt sich die grosse Beständigkeit der inneren Komplexsalze nur auf Grund einer solchen Nebenvalenzbindung verstehen. Als Beispiel eines inneren Komplexsalzes sei das Kobaltisalz der Aminoessigsäure angeführt:

$$Co\,(CH_2(NH_2)\,COO)_3 \,.\, 2\,H_2O$$

1) Werner, B. 45, 3067 (1912).

Dieses Salz löst sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure und widersteht sogar einige Zeit der Behandlung mit starker Salpetersäure. Seine wässrige Lösung leitet den Strom nicht. Bei einer gewöhnlichen sog. Hauptvalenzbindung würde diese Beständigkeit und die ausbleibende Dissoziation nicht zu erwarten sein. Dagegen ist es bekannt, dass Nebenvalenzen direkte Bindung zur Folge haben, wie oben bei den Metallammoniakkationen erörtert wurde. Bei dem genannten Kobaltisalz ist es natürlich der Stickstoff, der eine Nebenvalenz gegen das Metallatom äussert.

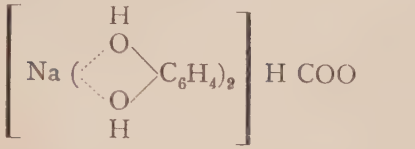
Es kann hiernach kein Zweifel sein, dass das Brenzcatechin zwei Koordinationsstellen besetzen kann, doch nimmt es in den angeführten Verbindungen in mehreren Fällen nur eine ein.

In der erwähnten $Ca\,Cl_2$-Verbindung z. B., welche vier Moleküle Brenzcatechin und zwei Moleküle Aethylalkohol enthält, kann das Phenol nur eine Koordinationsstelle besetzen, da sonst das Calcium in dieser Verbindung die Koordinationszahl zehn besässe, welch hohe Zahl, wie wir oben gesehen haben, nicht vorkommt.

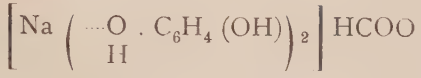
Die koordinative Einwertigkeit des Brenzcatechins geht auch aus der Zusammensetzung einer Verbindung des Kaliumformiats mit Brenzcatechin hervor, welche auf zwei Moleküle des ersteren sieben Moleküle des letzteren aufweist. Hier muss sich das eine Kaliumatom mit drei Molekülen Brenzcatechin, das andere mit vier Molekülen vereinigt haben. Würde in letzterem Falle das Brenzcatechin doppelte Koordination aufweisen, dann müsste hier für das Kalium die Koordinationszahl acht angenommen werden, was jedoch sehr unwahrscheinlich erscheint, da schon Verbindungen des Kaliums mit der Koordinationszahl sechs ganz selten sind.

Unter diesen Umständen bleibt es daher zweifelhaft, wieviel Koordinationsstellen das Brenzcatechin in den Verbindungen einnimmt, die nur ein, zwei und drei Moleküle desselben enthalten.

Somit bleibt die Frage offen, welche folgender Formeln der Verbindung von einem Molekül Natriumformiat mit zwei Molekülen Brenzcatechin zukommt.

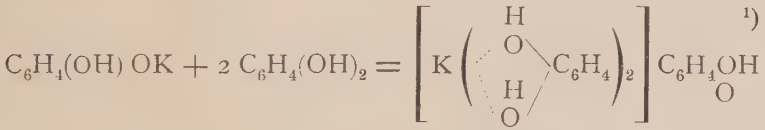


oder

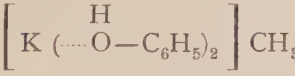


Eine Entscheidung in diesem Falle ist auch deshalb unmöglich, weil das Natrium sowohl die Koordinationszahl zwei als auch vier zeigen kann.

Ich füge noch hinzu, dass die Verbindungen der Alkalibrenzcatechinate mit Brenzcatechin, die sog. sauren Brenzcatechinate, ihrer Konstitution nach den oben genannten Brenzcatechin-Verbindungen an die Seite zu stellen sind:



In der Verbindung des Kaliumacetats mit zwei Molekülen Phenol besetzt selbstverständlich jedes Phenolmolekül eine Koordinationsstelle



Die Frage, wie in den Verbindungen, die gleichzeitig Brenzcatechin und Essigsäure eingelagert enthalten, das Essigsäuremolekül gebunden ist, hängt mit der Frage nach der Konstitution der sauren Salze einbasischer Säuren zusammen.

Auch für diese ist die Annahme, dass das Molekül einbasischer Säure durch eine Nebenvalenz eines der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe gebunden ist, am wahrscheinlich-

1) Hierher gehört auch das saure Kalium-guajakolat der Formel: $C_6H_4(OCH_3)OK.C_6H_4(OCH_3)OH.H_2O$. Gorup-Besanez Ann. 143, 149 (1867).

sten. Die Konstitutionsformel der oben angeführten (siehe S. 26) Verbindung von Natriumacetat mit zwei Molekülen Brenzcatechin und einem Molekül Essigsäure ist daher folgende:

$$\left[Na \left(\begin{matrix} (OH\ C_6H_4(OH))_2 \\ OC\ .\ CH_3 \\ OH \end{matrix} \right) \right] CH_3\ COO.$$

Dies war der Stand der Kenntnisse über die Phenol-Einlagerungsverbindungen bei Beginn vorliegender Arbeit.

Ich habe dieses Anlagerungsvermögen der Phenole weiter untersucht und hierbei fürs erste gefunden, dass die oben angeführte Calciumchlorid-Brenzcatechin-Aethylalkohol-Verbindung (1 : 4 : 2) einen Typus vorstellt, der bei anderen Calciumhalogeniden und anderen Alkoholen ebenfalls besteht. Ferner stellte ich fest, dass auch das Hydrochinon, das Pyrogallol und das Phloroglucin sich mit den Kaliumsalzen der niedrigen Fettsäuren zu solchen Verbindungen zu vereinigen vermögen.

Des weiteren fand ich, dass die Phenol-äther Guajacol, Eugenol und Vanillin gleichfalls hierzu befähigt sind.

Endlich wurden noch ausgezeichnet krystallisierte Verbindungen des Salicylaldehyds mit den genannten Salzen beobachtet.

In der folgenden Liste sind die von mir erhaltenen Verbindungen der Calciumhalogenide mit Brenzcatechin und Alkoholen aufgeführt:

Calciumchlorid(-bromid, -jodid) + 4 $C_6H_4(OH)_2$ + 2 CH_3 . OH,
„ „ „ + 4 „ + 2 C_2H_5.OH, [1])
„ „ „ + 4 „ + 2 *n*-Propylalkohol,
„ + 4 „ + 2 Amylalkohol(-Gärungs),
„ + 4 „ + 2 Amylenhydrat.

1) Der Vollständigkeit der Liste wegen nochmals hierhergesetzt.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, bilden die Verbindungen eine homologe Reihe. Es ist wahrscheinlich, dass man diese mit den höheren Alkoholen fortsetzen könnte.

Man erhält die Verbindungen aus Lösungen von Brenzcatechin und dem wasserfreien Calciumhalogenid in dem betreffenden Alkohol. Sämtliche Verbindungen bilden frisch dargestellt farblose Krystalle. In Wasser sind alle leicht löslich, aus welcher Lösung sie natürlich nicht wieder erhalten werden können. Ueber Schwefelsäure sind sie beständig und verwittern nicht, dagegen färben sich einige im Röhrchen allmählich dunkel, andere verschmieren.

In allen diesen Salzen zeigt das Calcium wie auch sonst häufig die Koordinationszahl sechs, wobei die vier Brenzcatechin-Moleküle je eine Koordinationsstelle besetzen.

Versuche darüber, ob die beiden Isomeren des Brenzcatechins, das Hydrochinon und das Resorcin, zur Bildung von Anlagerungs-Verbindungen an Neutralsalze befähigt sind, ergaben, dass das Hydrochinon hierzu, allerdings in viel geringerem Masse als das Brenzcatechin, imstande ist, während die mit Resorcin angestellten Parallelversuche zu keinem Ergebnis führten. Es scheint hiernach, dass die benachbarte Stellung der Hydroxylgruppen die Bildung derartiger Verbindungen begünstigt, wie auch das Brenzcatechin in der Fähigkeit, mit Metallen komplexe Anionen zu bilden, weit voransteht.

Ich beobachtete die Anlagerung von Hydrochinon an die Kaliumsalze der Ameisensäure, der Essigsäure und der Propionsäure. Aus alkoholischen Lösungen der Komponenten erhielt ich die folgenden Verbindungen[1]):

$$H \cdot COOK + 2\, C_6H_4(OH)_2\ (1,4),$$
$$2\, CH \cdot COOK + 3 \quad ,,$$
$$C_2H_5 \cdot COOK + 2 \quad ,,$$

1) Eine von Fr. Wöhler (A. 69, 299 [1849]) aufgefundene Verbindung von 1 Mol. Bleiacetat mit 1 Mol. Hydrochinon und 1,5 Mol. Wasser gehört wohl auch zu dieser Klasse von Verbindungen.

Die Salze bilden sehr schöne, durchsichtige, farblose Krystalle, die sich jedoch bald infolge von Oxydation braun färben.

Was sodann die dreiwertigen Phenole betrifft, so habe ich vom Pyrogallol je eine Verbindung mit Kaliumformiat, Kaliumacetat und mit Kaliumpropionat, vom Phloroglucin[1]) eine solche mit Kaliumacetat erhalten:

Kaliumformiat(-acetat, propionat) + 1 $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3),
Kaliumacetat + 1 $C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5).

Auch diese Verbindungen scheiden sich aus alkoholischen Lösungen der Komponenten aus. Die Pyrogallol-Verbindungen krystallisieren beim Erkalten der heiss bereiteten, ziemlich konzentrierten Lösungen aus und bilden sämtlich glänzende, dünne, glimmerartige Blättchen, die sich beim Aufbewahren ziemlich rasch gelbbraun färben.

Der Phloroglucin-Körper bildet körnige, durch Oxydationsprodukte rötlich gefärbte Krystalle.

Bei Versuchen mit Phenol-äthern zeigte sich des weiteren, dass vor allem diejenigen, die sich vom Brenzcatechin ableiten, solche Anlagerungskörper bilden können. Ich stellte dies beim Guajacol, Eugenol und Vanillin fest. Die wiederum aus alkoholischen Lösungen erhaltenen Verbindungen sind folgende:

Kaliumformiat(-acetat, -propionat, -butyrat) + 2 Guajacol,
Natriumacetat + 2 Guajacol,
Kaliumacetat + 2 Eugenol,
Kaliumpropionat + 1 Vanillin,
2 Kaliumacetat(-propionat, -butyrat) + 3 Vanillin,
Kaliumformiat, bzw. Natriumacetat + 2 Vanillin.

Wie ersichtlich, enthalten die Guajacol-Körper durchweg zwei Moleküle Guajacol auf ein Molekül fettsaures Salz, ebenso der Eugenol-Körper. Dagegen kommt beim Vanillin ausserdem auch das Verhältnis 2 : 3 und 1 : 1 vor. Alle diese

1) Mit Oxy-hydrochinon habe ich keine Versuche gemacht.

Phenoläther-Verbindungen krystallisieren ausgezeichnet; sie sind farblos und luftbeständig.

Im Anschluss an den Aldehyd-phenoläther Vanillin untersuchte ich als reines Aldehyd-phenol den Salicylaldehyd. Es zeigte sich, dass er in hohem Masse befähigt ist, Additionsverbindungen zu geben. Ich erhielt (aus alkoholischer Lösung) folgende Verbindungen:

Kaliumacetat(-propionat, -butyrat) + 2 Salicylaldehyd, in Form von blassgelben, nadelförmigen, luftbeständigen Krystallen.

An den Verbindungen der Phenole etc. mit den Kaliumsalzen der Fettsäuren ist bemerkenswert, dass hier das Kalium zur Aeusserung von Nebenvalenzen sich als sehr befähigt erweist, wozu es sonst (dem Wasser, dem Ammoniak und ähnlichen Stoffen gegenüber) bekanntlich wenig Neigung zeigt. Dem Fluorwasserstoff gegenüber besitzt es auch diese Eigenschaft, insofern dieser sich an die verschiedensten Kaliumsalze anlagert [1]).

Während die Calciumhalogenid-Brenzcatechin-Verbindungen zweifellos Einlagerungsverbindungen sind:

$$\left[Ca \begin{matrix} (C_6H_4(OH)_2)_4 \\ (C_2H_5 \cdot OH)_2 \end{matrix} \right] Cl_2,$$

können die Kaliumsalzverbindungen der Phenole sowohl Einlagerungs-, als Anlagerungsverbindungen sein, z. B. der Guajacol-Körper:

$$\left[K\,(C_6H_4(OH)\,(O\,CH_3))_2 \right] CH_3 \cdot COO$$

$$\text{oder} \left[K \begin{matrix} (C_6H_4(OH)\,(O\,CH_3))_2 \\ CH_3 \cdot COO \end{matrix} \right]$$

Demgemäss lässt sich über die Koordinationszahl des Kaliums in diesen Fällen nichts aussagen. Dazu kommt, dass 1 Molekül Brenzcatechin, Guajacol etc. sowohl eine, als zwei Koordinationsstellen besetzen kann. Unter der Voraussetzung,

1) A. 328, 149 [1903].

dass es sich um Einlagerungsverbindungen handelt, könnte man auf Grund der in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen zum Schluss kommen, dass das Kaliumatom durchweg die Koordinationszahl zwei besitzt. Dem steht aber die oben (S. 26) erwähnte Verbindung von 2 Molekül Kaliumformiat mit 7 Molekül Brenzcatechin entgegen, in welcher ein Kaliumatom die Koordinationszahl vier haben muss, da ein Molekül Brenzcatechin nicht weniger als eine Koordinationsstelle besetzen kann. Andererseits befinden sich unter den Verbindungen solche, in denen das Kalium zweifellos nur zwei Nebenvalenzen äussert. Es ist dies bei den Pyrogallol-Verbindungen und der Phloroglucin-Verbindung der Fall, welche sämtlich auf ein Atom Kalium nur ein Molekül Pyrogallol, bzw. Phloroglucin enthalten. Das Pyrogallol kann aber nur zwei Stellen einnehmen, da die Besetzung von drei Stellen durch ein und dasselbe Molekül nicht vorkommt.

Im ganzen herrscht in der Zusammensetzung der einzelnen Serien grosse Gleichmässigkeit.

Versuche.

I. Verbindungen von Calciumhalogeniden mit Brenzcatechin und Alkoholen.

1. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und Methylalkohol.

Man löst 3,3 g wasserfreies $CaCl_2$ und 13,2 g Brenzcatechin (1 Molekül des ersteren zu 4 Molekülen des letzteren) in der hinreichenden Menge möglichst wasserfreien Methylalkohols in der Hitze und lässt im Exsiccator verdunsten. Das Salz scheidet sich bald in Krystallkörnern von unbestimmter Begrenzung ab. Man wäscht es mit Methylalkohol und trocknet über Schwefelsäure. Bei zu scharfem Trocknen verwittert das Salz.

0,1942 g Sbst.: 0,0436 g $CaSO_4$[1]). — 0,1484 g Sbst.: 0,2742 g CO_2.
$CaCl_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,CH_3.OH$ (615,3). Ber. Ca 6,51, C 50,71,
Gef. Ca 6,60, C 50,39.

2. Verbindung des Calciumbromids mit Brenzcatechin und Methylalkohol.

Man löst Calciumbromid und Brenzcatechin im molekularen Verhältnis 1 : 2 oder 1 : 4 heiss in Methylalkohol und stellt über Schwefelsäure. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in dicken Täfelchen von quadratischem oder rhombischem Umriss aus. Es wird mit Methylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,4272 g Sbst.: 0,0822 g $CaSO_4$. — 0,1342 g Sbst.: 0,2178 g CO_2.
$CaBr_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,CH_3.OH$ (704,3). Ber. Ca 5,69, C 44,70.
Gef. Ca 5,66, C 44,26.

3. Verbindung des Calciumjodids mit Brenzcatechin und Methylalkohol.

Aus Lösungen von Calciumjodid (1 Molekül) und Brenzcatechin (2 Moleküle) in Methylalkohol krystallisiert diese Verbindung in kurzen, ziemlich dicken Säulchen oder dicken Blättchen aus. Man wäscht mit Methylalkohol und trocknet über Schwefelsäure. Das Salz färbt sich allmählich gelb und verwittert.

0,3086 g Sbst.: 0,0520 g $CaSO_4$. — 0,2206 g Sbst.: 0,3132 g CO_2.
$CaJ_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,CH_3.OH$ (798,1). Ber. Ca 5,02, C 39,09.
Gef. Ca 4,96, C 38,72.

4. Verbindung des Calciumbromids mit Brenzcatechin und Aethylalkohol.

Diese Verbindung scheidet sich aus in der Wärme bereiteten Lösungen von Calciumbromid (1 Molekül) und Brenz-

1) Bei allen Bestimmungen des Metalls wurde zuerst vorsichtig verascht und dann Sulfat hergestellt.

catechin (2 Moleküle) in Aethylalkohol über Schwefelsäure in Form von kurzen, dicken Nadeln oder rechtwinklig abgeschnittenen Säulchen aus.

0,2946 g Sbst.: 0,0536 g Ca_2SO_4. — 0,3710 g Sbst.: 0,6320 g CO_2

$CaBr_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_5.OH$ (732,6). Ber. Ca 5,47, C 45,86.
Gef. Ca 5,35, C 46,46.

5. Verbindung des Calciumjodids mit Brenzcatechin und Aethylalkohol.

Aus alkoholischer Lösung von 3,0 g Calciumjodid und 2,5 g Brenzcatechin (etwa 1 Molekül : 2 Molekülen) erhält man nach einiger Zeit dicke, vierseitige, scharf begrenzte und teils schief, teils rechtwinklig abgeschnittene Säulen, bzw. lange, recht- oder schiefwinklige Platten. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und wie immer getrocknet. Nach einiger Zeit macht sich Zersetzung und Grünfärbung durch Oxydation des Brenzcatechins bemerkbar.

0,4404 g Sbst.: 0,0746 g $CaSO_4$. — 0,5344 g Sbst.: 0,0902 g $CaSO_4$. — 0,2838 g Sbst.: 0,4200 g CO_2.

$CaJ_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_5 . OH$ (826,3).
Ber. Ca 4,85, C 40,66.
Gef. Ca 4,99, 4,97, C 40,36.

6. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und *n*-Propylalkohol.

3 g Calciumchlorid und 13 g Brenzcatechin (1 : 4) werden in etwa 30 ccm *n*-Propylalkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten bei 40—50° scheidet sich das Salz als weisse Krystallmasse aus. Es sind Säulen und Prismenformen erkennbar. Das Salz wird mit Aethylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,6850 g Sbst.: 0,1422 g $CaSO_4$. — 0,1530 g Sbst.: 0,2392 g CO_2.

$CaCl_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_3H_7 . OH$ (671,5).
Ber. Ca 5,97, C 42,90.
Gef. Ca 6,11, C 42,64.

7. Verbindung des Calciumbromids mit Brenzcatechin und *n*-Propylalkohol.

Man löst 2 g Calciumbromid und 4,4 g Brenzcatechin (1 : 4) in 25 ccm Propylalkohol. Beim Verdunsten in der Wärme scheidet sich ein undeutlich krystallinisches, weisses Pulver ab. Das Salz wird auf Ton gestrichen und mit absolutem Alkohol gewaschen.

0,8904 g Sbst.: 0,1532 g $CaSO_4$. — 0,1080 g Sbst.: 0,1672 g CO_2.

$$CaBr_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_7 . OH\ (760{,}5).$$

Ber. Ca 5,26, C 42,57.

Gef. Ca 5,06, C 42,22.

8. Verbindung des Calciumjodids mit Brenzcatechin und *n*-Propylalkohol.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie bei den anderen Propylalkoholverbindungen. Dünne, glänzende Blättchen.

0,5592 g Sbst.: 0,0932 g $CaSO_4$. — 0,7184 g Sbst.: 0,1040 g $CaSO_4$. — 0,7014 g Sbst.: 0,1106 g $CaSO_4$. — 0,1456 g Sbst.: 0,2244 g CO_2.

$$CaJ_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_3H_7 . OH\ (854{,}2).$$

Ber. Ca 4,69, C 42,14.

Gef. Ca 4,90, 4,2, 4,64, C 42,03.

9. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und Gärungsamylalkohol.

Aus einer Lösung von Calciumchlorid (1 Mol.) und Brenzcatechin (4 Molekülen) in Gärungsamylalkohol scheidet sich das Salz über Schwefelsäure zuerst in durchsichtigen Nadeln und Prismen, dann als weisses, krystallinisches Pulver ab. Man wäscht mit Aethylalkohol und trocknet über Schwefelsäure.

0,7510 g Sbst.: 0,1426 g $CaSO_4$. — 0,1836 g Sbst.: 02992 g CO_2.

$$CaCl_2 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_5H_{11} . OH\ (727{,}5).$$

Ber. Ca 5,52, C 56,08.

Gef. Ca 5,60, C 55,95.

10. Verbindung des Calciumchlorids mit Brenzcatechin und Amylenhydrat.

Aus heiss bereiteten Lösungen von Calciumchlorid und Brenzcatechin (im molekularen Verhältnis 1 : 4) in Amylenhydrat scheiden sich nach langem Stehen über Schwefelsäure grosse, glasige, lange, dünne und kurze, breitere Platten aus, die mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden.

0,6386 g Sbst.: 0,1246 g $CaSO_4$. — 0,1222 g Sbst.: 0,2504 g CO_2.

$CaCl_3 + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_5H_{11} \cdot OH$ (727,5).

Ber. Ca 5,52, C 56,08.

Gef. Ca 5,74, C 55,79.

II. Verbindungen der Kaliumsalze niederer Fettsäuren mit Hydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin.

Um die Oxydation des Hydrochinons und des Pyrogallols in den durch Hydrolyse schwach alkalischen Lösungen der Salze hintan zu halten, wurden zu den Lösungen jeweils einige Tropfen der betreffenden Fettsäure hinzugesetzt, und ausserdem durch Evakuieren des Exsiccators und Hineinstellen einer alkalischen Pyrogallollösung der Sauerstoff möglichst ausgeschlossen.

1. Verbindung des Kaliumformiats mit Hydrochinon.

Das Salz scheidet sich aus Lösungen, die die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 2 enthalten, in grossen, glasklaren, schief abgeschnittenen Nadeln oder sechsseitigen Säulen aus. Das in Alkohol schwer lösliche Kaliumformiat wird mit Alkohol überschichtet und in der Hitze tropfenweise Wasser hinzugefügt, bis es sich gelöst hat und eine anfänglich gebildete schwerere Schicht verschwunden ist. In diese Lösung wird das Hydrochinon eingetragen.

Das Salz wird mit wenig Alkohol gewaschen. In Wasser ist es nicht allzu leicht löslich.

0,6262 g Sbst.: 0,1758 g K_2SO_4. — 0,1676 g Sbst.: 0,3114 g CO_2.

H . COOK + 2 $C_6H_4(OH)_2$ (304,3). Ber. K 12,85, C 51,26.
Gef. K 12,60, C 50,67.

2. Verbindung des Kaliumacetats mit Hydrochinon.

Aus Lösungen von 1 Molekül Kaliumacetat und 1,5 Molekülen Hydrochinon in Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit wohlausgebildete, schiefwinklige Täfelchen aus. Die Mutterlauge ist braun gefärbt. Man wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

0,6404 g Sbst.: 0,2082 g K_2SO_4. — 0,1282 g Sbst.: 0,2348 g CO_2.

2 CH_3 . COOK + 3 $C_6H_4(OH)_2$ (526,7). Ber. K 14,84, C 50,12.
Gef. K 14,59, C 49,95.

3. Verbindung des Kaliumpropionats mit Hydrochinon.

Aus alkoholischen Lösungen von Kaliumpropionat und Hydrochinon (1 : 2 oder 1 : 3) erhält man teils kleine, gerade abgeschnittene Blättchen, teils grössere, aggregierte Blätter. Das Salz färbt sich an der Luft bald braun. Ausserdem werden die zuerst durchsichtigen Krystalle in kurzer Zeit weisslich trübe. Dies ist vermutlich auf Krystallspaltung zurückzuführen, da eine Verwitterung bei dem wasser- und alkoholfreien Salz nicht in Frage kommt.

0,5584 g Sbst.: 0,1466 g K_2SO_4. — 0,5884 g Sbst.: 0,1580 g K_2SO_4. — 0,2034 g Sbst.: 0,4028 g CO_2.

C_2H_5 . COOH + 2 $C_6H_4(OH)_2$ (332,4).
Ber. K. 11,70, C 54,15.
Gef. K. 11,78, 12,05, C 54,01.

4. Verbindung des Kaliumformiats mit Pyrogallol.

Aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung der Komponenten im molekularen Verhältnis von etwa 1 : 2 krystallisieren bald glänzend weisse, dünne Blättchen von glimmerartigem Aussehen aus. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen.

Beim Erhitzen bläht sich die Masse unter Verkohlen stark auf, und es entstehen knollige Gebilde von feinporiger, elastischer Kohle.

0,6588 g Sbst.: 0,2770 g K_2SO_4. — 0,1394 g Sbst.: 0,2060 g CO_2.

$H \cdot COOK + C_6H_3(OH)_3$ (210,2). Ber. K 18,62, C 39,96.
Gef. K 18,87, C 40,30.

5. Verbindung des Kaliumacetats mit Pyrogallol.

Aus heissen, alkoholischen Lösungen von 2 g Kaliumacetat und 2,1 g Pyrogallol (1 Molekül : 2 Molekülen) scheiden sich beim Erkalten, dünne, blätterförmige Krystalle aus, die sich nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen langsam infolge Oxydation bräunen.

0,4086 g Sbst.: 0,1580 g K_2SO_4. — 0,2654 g Sbst.: 0,4198 g CO_2.

$CH_3 \cdot COOK + C_6H_2(OH)_2$ (224,3). Ber. K 17,46, C 43,14.
Gef. K 17,35, C 43,14.

6. Verbindung des Kaliumpropionats mit Pyrogallol.

Aus heissen, alkoholischen Lösungen von Kaliumpropionat und Pyrogallol (1 Molekül zu 2—3 Molekülen) krystallisiert beim Erkalten das Salz in dünnen, fettglänzenden Blättern von unbestimmter, z. T. rhombischer Begrenzung aus. In ganz reinem Zustand ist das Salz weiss, meist jedoch etwas bräunlich gefärbt.

0,4946 g Sbst.: 0,1804 g K_2SO_4. — 0,1274 g Sbst.: 0,2114 g CO_2.

$C_2H_5 \cdot COOK + C_6H_3(OH)_3$ (238,3). Ber. K 16,43, C 45,32.
Gef. K 16,36, C 45,25.

7. Verbindung des Kaliumacetats mit Phloroglucin.

Krystallisiert aus alkoholischer Lösung der Komponenten im molekularen Verhältnis 1 . 2 oder 1 . 1 in kleinen, rötlich gefärbten Krystallkörnern aus.

0,4528 g Sbst.: 0,1780 g K_2SO_4. — 0,1522 g Sbst.: 0,2402 g CO_2.

$CH_3 \cdot COOK + C_6H_3(OH)_3$ (224,3). Ber. K 17,46, C 43,14.
Gef. K 17,64, C 43,04.

III. Verbindungen der Kalium-(Natrium-)salze der niedrigen Fettsäuren mit Guajacol und Eugenol.

1. Verbindung des Kaliumformiats mit Gujacol.

Aus alkoholisch-wässrigen Lösungen (s. oben S. 38 unter II. 1.), die auf 1 Mol. Kaliumformiat 2—5 Mol. Guajacol enthalten und möglichst gesättigt sind, erhält man die Verbindung in weissen, glänzenden, langgestreckten Tafeln. Man wäscht sie mit Alkohol.

0,7082 g Subst.: 0,2002 g K_2SO_4. — 0,5862 g Sbst.: 0,1528 g K_2SO_4. — 0,0940 g Sbst.: 0,1874 g CO_2.

$H.COOK + 2\,C_6H_4(OH)(O\,CH_3)$ (332,3).

Ber. K 11,76, C 54,17.

Gef. K 12,68, 11,70 C 54,37.

2. Verbindung des Kaliumacetats mit Guajacol.

Aus einer Mischung von gleichen Volumen heiss gesättigter, alkoholischer Lösungen von Kaliumacetat und Guajacol scheiden sich beim Erkalten feine, glänzende, weisse Nädelchen der Verbindung aus.

0,7270 g Sbst.: 0,1790 g K_2SO_4. — 0,1314 g Sbst.: 0,2620 g CO_2.

$CH_3.COOK + 2\,C_6H_4(OH)(O\,CH_3)$(346,4). Ber. K 11,28, C 55,42.

Gef. K 11,05, C 54,38.

3. Verbindung des Kaliumpropionats mit Guajacol.

Die Verbindung krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung der Komponenten (1 Molekül des ersteren, 2 Moleküle des letzteren) in grossen gut ausgebildeten, schief abgeschnittenen Säulen von rechteckigem Querschnitt.

0,5294 g Sbst: 0,1252 g K_2SO_4 — 0,1704 g Sbst.: 0,3518 g CO_2.

$C_2H_5.COOK + 2\,C_6H_4(OH)(OCH_3)$ (360,4).

Ber. K 10,85, C 56,60.

Gef. K 10,61, C 56,31.

4. Verbindung des Kaliumbutyrats mit Guajacol.

Aus alkoholischer Lösung von buttersaurem Kalium und Guajacol im molekularen Verhältnis 1 zu 2—3 krystallisiert das Salz in weissen, glänzenden Nadeln aus.

0,7820 g Sbst.: 0,1816 g K_2SO_4. — 0,1120 g Sbst.: 0,2364 g CO_2.

$C_3H_7 . COOK + 2\ C_6H_4\ (OH)\ (O\,CH_3)$ (374,4).

Ber. K 10,44, C 57,69.

Gef. K 10,42, C 57,57.

5. Verbindung des Natriumacetats mit Guajacol.

Natriumacetat und Guajacol werden im molekularen Verhältnis 1 : 2 in absolutem Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure scheiden sich deutlich begrenzte, glasklare, vierseitige, rechtwinklige Platten aus.

0,5206 g Sbst.: 0,1106 g Na_2SO_4. — 0,1322 g Sbst.: 0,2802 g CO_2.

$CH_3 . COONa + 2\ C_6H_4\ (OH)\ (OCH_3)$ (330,2).

Ber. Na 6,96, C 58,15.

Gef. Na 6,88, C 57,81.

6. Verbindung des Kaliumacetats mit Eugenol.

Aus alkoholischen Lösungen von 1 Molekül Kaliumacetat und 3 -6 Molekülen Eugenol scheidet sich ein fein krystallinisches Pulver aus, das zuerst braun gefärbt ist, durch längeres Waschen mit Alkohol aber weiss wird.

0,5822 g Sbst.: 0,1184 g K_2SO_4. — 0,1626 g Sbst.: 0,3666 CO_2.

$CH_3 . COOK + 2\ C_6H_3\ (C_3H_5)\ (OCH_3)\ (OH)$ (426,4).

Ber. K 9,17, C 61,91.

Gef. K 9,12, C 61,49.

IV. Verbindungen der Kalium-(Natrium-)salze der niedrigen Fettsäuren mit Vanillin und Salicylaldehyd.

1. Verbindung des Kaliumformiats mit Vanillin.

Diese Verbindung erhält man aus einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Kaliumformiat und 2 Molekülen Vanillin

in weissen, seidenglänzenden, verfilzten Nädelchen, die stark nach Vanillin riechen. Man wäscht mit Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

0,6512 g Sbst.: 0,1520 g K_2SO_4. — 0,2926 g Sbst.: 0,0650 g K_2SO_4. — 0,0962 g Sbst.: 0,1826 g CO_2.

$H.COOK + 2\ C_6H_3\ (CHO)\ (OCH_3)\ (OH)$ (388,3).

Ber. K 10,07, C 52,25.

Gef. K 10.47, 9,97 C 51,77.

2. Verbindung des Kaliumacetats mit Vanillin.

Aus alkoholischen Lösungen von Kaliumacetat (1 Molekül) und Vanillin (2—3 Molekülen) erhält man bei langsamer Verdunstung diese Verbindung in Form von kleinen, stark lichtbrechenden Krystallen von rhomboedrischem Habitus, die zu einer harten Kruste vereinigt sind.

0,7178 g Sbst.: 0,1976 g K_2SO_4. — 0,5828 g Sbst.: 0,1482 g K_2SO_4. — 0,3610 g Sbst.: 0,0950 g K_2SO_4. — 0,6346 g Sbst.: 0,1694 g K_2SO_4. — 0,1584 g Sbst.: 0,2978 g CO_2.

$2\ CH_3.COOK + 3\ C_6H_3\ (CHO)\ (OCH_3)\ (OH)$ (652,7)

Ber. K 11,98, C 51,27.

Gef. K 12,35, 11,41, 11,80, 11,98, C 51,27.

3. Verbindung des Natriumacetats mit Vanillin.

Diese Verbindung scheidet sich aus alkoholischen Lösungen von Natriumacetat (1 Molekül) und Vanillin (2 Mol.) in feinen, zu strahligen Krystallkugeln aggregierten Nädelchen aus.

0,5490 g Sbst.: 0,0948 g Na_2SO_4. — 0,2130 g Sbst.: 0,4350 g CO_2.

$CH_3.COONa + 2\ C_6H_3\ (CHO)\ (OCH_3)\ (OH)$ (386,2).

Ber. Na 5,97, C 55,93.

Gef. Na 5,59, C 55,70.

4. Verbindungen des Kaliumpropionats mit Vanillin.

a) $C_2H_5.COOK + 1\ C_6H_3\ (CHO)\ (OCH_3)\ (OH)$ (264,3).

Diese Verbindung krystallisiert aus einer konzentrierten, heissen, alkoholischen Lösung von 1 Molekül Kaliumpropionat

und 2 Molekülen Vanillin in dünnen, weissen, glänzenden Blättchen aus.

0,5722 g Sbst.: 0,1794 g K_2SO_4. — 0,5682 g Sbst.: 0,1866 g K_2SO_4. — 0,5604 g Sbst.: 0,1848 g K_2SO_4.

Ber. K 14,80. Gef. K 14,1, 14,73, 14,80.

b) 2 C_2H_5 . COOK + 3 C_6H_3 (CHO) (OCH_3) (OH) (680,7)

Diese Verbindung erhält man aus alkoholischen, nicht zu konzentrierten Lösungen von Kaliumpropionat und überschüssigem Vanillin (auf 1 Molekül des ersteren 4 Moleküle des letzteren) beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in Form von hellgelben, körnigen Krystallen vom Aussehen des entsprechenden Kaliumacetat-Körpers (Nr. 2 s. o.). Aus der überstehenden Mutterlauge krystallisieren dann schnell und reichlich die weissen Blätter der vorigen Verbindung aus. Diese Blätter sind spezifisch leichter als die körnige Verbindung und werden mit Alkohol abgeschwemmt.

0,5678 g Sbst.: 0,1392 g K_2SO_4 — 0,1122 g Sbst.: 0,2166 g CO_2.

Ber. K 11,49, C 52,90.

Gef. K 11,0, C 52,65.

5. Verbindung von Kaliumbutyrat mit Vanillin.

Aus Lösungen von Kaliumbutyrat (1 Molekül) und Vanillin (2 Molekülen) scheiden sich über Schwefelsäure gut ausgebildete, glänzende, stark lichtbrechende Prismen von rhombischem Querschnitt aus.

0,5178 g Sbst.: 0,1242 g K_2SO_4. — 0,1562 g Sbst.: 0,3084 g CO_2.

2 C_3H_7 . COOK + 3 C_6H_3 (CHO) (OCH_3) (OH) (708,7).

Ber. K 11,03, C 54,18.

Gef. K 10,77, C 53,85.

6. Verbindung des Kaliumacetats mit Salicylaldehyd.

Man versetzt eine heisse, gesättigte Lösung von Kaliumacetat in Alkohol mit Salicylaldehyd im Ueberschuss, wobei

sich die Flüssigkeit gelb färbt. Beim Erkalten scheiden sich feine, hellgelbe, glänzende Nädelchen in Menge ab. Man wäscht mit Alkohol.

0,6946 g Sbst.: 0,1962 g K_2SO_4. — 0,7810 g Sbst.: 0,2028 g K_2SO_4. — 0,1364 g Sbst.: 0,2802 g CO_2.

$CH_3 . COOK + 2\ C_6H_4\ (CHO)\ (OH)$ (342,5).

Ber. K 11,68, C 56,06.

Gef. K 12,68, 11,65, C 56,02.

7. Verbindung des Kaliumpropionats mit Salicylaldehyd.

Man verfährt wie beim vorigen Salz. Hellgelbe Nadeln.

0,5222 g Sbst.: 0,1414 g K_2SO_4. — 0,5020 g Sbst.: 0,1218 g K_2SO_4. — 0,3018 g Sbst.: 0,6312 g CO_2.

$C_2H_5 . COOK + 2\ C_6H_4\ (CHO)\ (OH)$ (365,5).

Ber. K 10,97, C 57,22.

Gef. K 12,15, 10,89, C 57,04.

8. Verbindung von Kaliumbutyrat mit Salicylaldehyd.

Man verfährt wie beim Acetat. Hellgelbe, seidenglänzende Nädelchen.

0,6834 g Sbst.: 0,1606 K_2SO_4.

$C_3H_7 . COOK + 2\ C_6H_4\ (CHO)\ (OH)$ (370,6).

Ber. K 10,55. Gef. K 10,55.

Versuche über Alizarin-Eisen-Alkalisalze.

Das Brenzcatechin bildet mit dreiwertigem Eisen zwei sehr charakteristische komplexe Anionen[1]), nämlich in alkalischer Lösung (I) ein aus einem Eisenatom und drei Brenzcatechinresten bestehendes und aus neutraler oder schwach saurer Lösung (II) ein solches, welches auf ein Eisenatom zwei Brenzcatechinreste enthält. Das erstere ist dreibasisch und tiefrot gefärbt, während letzteres einbasisch ist und tief-violette Farbe zeigt.

$$\left[\overset{III}{Fe}\,(C_6H_4O_2)_3\right]\overset{I}{Me_3};\quad \left[\overset{III}{Fe}\,(C_6H_4O_2)_2\right]\overset{I}{H}\ \text{bzw.}\ \overset{I}{Me}.$$

I II

Wie später festgestellt wurde bildet auch das Alizarin[2]), welches wie das Brenzcatechin ein o-Dioxyphenol ist, in alkalischer Lösung Salze einer der Tribrenzcatechinatoferrisäure entsprechenden Trializaratoferrisäure,

$$[Fe\,(C_6H_4\,CO)_2\,C_6H_2O_2)_3]\,K_3\,.\,8\,H_2O.$$

Diese Salze bilden schwarzbraune krystallinische Pulver, welche unter dem Mikroskop sich als rot durchscheinende Kristalle erweisen. Schon früher hatten R. Möhlau und G. Maetzel[3]) das Calciumsalz dieser Säure erhalten, als amorphes, braunrotschwarzes Pulver.

Wie das Anion der Tribrenzcatechinferrisalze, so ist auch dasjenige der Trializarinferrisalze gegen verdünnte Säuren sehr empfindlich, im Gegensatz zu der Angabe von Möhlau und

1) Weinland und K. Binder. B. 45, 148, 1113 (1912).
2) Weinland und K. Binder. B. 45, 1113 (1912).
3) R. Möhlau und G. Maetzel. B. 41, 443 (1913).

Maetzel. Die Salze werden von verdünnten Säuren in freies Alizarin und Ferrisalz gespalten.

Den auch gegen Säuren ganz beständigen Alizarinfarblacken können daher derartige Salze nicht zu Grunde liegen und der bei der Türkischrotfärberei entstehende Aluminiumfarblack kann nicht das Calciumsalz einer entsprechenden Trializaratoaluminiumsäure sein, wie Möhlau und Maetzel annehmen.

Zudem ist beim Türkischrotverfahren noch die Anwesenheit von Oxyfettsäure für das Zustandekommen des Farblacks erforderlich, sie nimmt also nach den Untersuchungen von Kornfeld[1]) an der Bildung des Moleküls der den Farblack darstellenden Aluminium-Alizarin-Calciumverbindung teil.

Bereits früher hatten schon Liechti und Suida[2]) durch langes Kochen von Ferrihydroxyd mit Alizarin und Calciumacetat in wässriger Lösung einen Farblack erhalten, welcher auf zwei Atome Eisen drei Moleküle Alizarin und ein Atom Calcium enthielt. Ein diesem Eisenlack analoger Chromlack wurde gleichfalls von ihnen dargestellt. Dagegen zeigte der Aluminiumlack eine andere Zusammensetzung. Er enthielt nämlich auf zwei Atome Aluminium vier Moleküle Alizarin und ein Atom Calcium. Ob diese Verbindungen von Liechti und Suida wirklich einheitlich waren, lässt sich nicht sagen.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, dass von diesen Alizarinverbindungen nur die genannte Trializaratoreihe mit Sicherheit bekannt ist.

Ich versuchte daher, andere derartige Alizarinverbindungen einheitlicher Art darzustellen und so der Aufklärung der Konstitution des Türkischrotlacks näherzukommen.

Ich ging von der Ueberlegung aus, dass sich der Lack unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen, wie sie in der Färberei gebräuchlich sind, auch ausserhalb der Faser darstellen

1) Chem. Zeitung. 1912, 29, 42, 58.

2) Jahresbericht über Fortschr. d. Chem. 1885, 86.

lassen müssen. Um die Verhältnisse einfacher zu gestalten, wurde hierbei eine Oxyfettsäure mit kleinerem Molekül angewandt, als wie sie im Türkischrotlack vorliegt, nämlich als einfachste ihrer Art, die Milchsäure.

Einer Suspension von Alizarin in wässrigem Alkohol wurde Aluminiumacetat und Calciumacetat, sowie Milchsäure hinzugefügt. Das Gemisch wurde längere Zeit gekocht. Hierbei verschwand allmählich das orangerote Alizarin und es schieden sich leuchtend rote, pulverförmige Verbindungen ab. Diese konnten nach der Art der Darstellung noch unverändertes Alizarin enthalten. Sie wurden darum längere Zeit mit Aether extrahiert bis dieser nur noch schwach gelb gefärbt ablief. Die rote Substanz löste sich nicht in Aether. Nach dem Trocknen stellten die Körper schwere, dunkelrote Pulver dar, die unter dem Mikroskop keinerlei Kristallstruktur zeigten.

Bei der Analyse erwiesen sich selbst die auf genau gleiche Weise und mit denselben Mengen der Ausgangsstoffe dargestellten Körper als uneinheitlich, wie aus folgender Analysentabelle hervorgeht [1]):

Körper	% Veraschungsverlust	% Alizarin	% Al.	% Ca.
A.	83,1	64,81	6,9	5,8
B.	82,7	62,1	5,41	5,6
C.	83,9	65,5	5,09	5,7
D.	83,4	64,2	4,96	5,1

Die diesen Prozenten zugrunde liegenden analytischen Werte sind folgende:

1) Zur Alizarinbestimmung wurden die Körper in Wasser suspendiert und mit mässig verdünnter HCl erwärmt, bis sich das Alizarin rein gelb abgeschieden hatte. Der Niederschlag wurde im gewogenen Filter oder Goochtiegel filtriert, bei 105° getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des Aluminiums und Calciums wurde eine zweite Portion des Körpers verascht, der Rückstand in HCl aufgenommen und die Metalle wie üblich getrennt und bestimmt. Bei einigen Bestimmungen wurden auch die Metalle im Filtrat vom Alizarin auf die übliche Weise ermittelt.

A. 0,7620 g Sbst. verl. b. Veraschen 0,6394 g = 83,91 %
0,6832 g Sbst. erg. 0,4428 g Alizarin = 64,81 %
0,6832 g Sbst. erg. 0,0888 g Al_2O_3 = 6,89 % Al.
0,6832 g Sbst. erg. 0,0556 g CaO = 5,81 % Ca.

B. 0,8648 g Sbst. verl. b. Veraschen 0,7156 g = 82,74 %
0,6892 g Sbst. erg. 0,4280 g Alizarin = 62,1 %
0,6892 g Sbst. erg. 0,0704 g Al_2O_3 = 5,41 % Al.
0,6892 g Sbst. erg. 0,0540 g CaO = 5,59 % Ca.

C. 0,6368 g Sbst. verl. b. Veraschen 0,5344 g = 83,92 %
0,6368 g Sbst. erg. 0,0612 g Al_2O_3 = 5,09 % Al.
0,6368 g Sbst. erg. 0,0598 g CaO = 5,70 % Ca.
0,2140 g Sbst. erg. 0,1402 g Alizarin = 65,51 %

D. 0,3214 g Sbst. erg. 0,2064 g Alizarin = 64,22 %
0,8356 g Sbst. erg. 0,0782 g Al_2O_3 = 4,96 % Al.
0,8356 g Sbst. erg. 0,0596 g CaO = 5,09 % Ca.
0,8356 g Sbst. verl. b. Veraschen 0,6938 g = 83,41 %
0,1482 g Sbst. erg. 0,2842 g CO_2 = 52,3 % C
0,1482 g Sbst. erg. 0,0464 g H_2O = 3,50 % H

Es wurden noch die analogen Körper mit Strontium und Barium dargestellt. Auch diese zeichnen sich durch intensiv rote Farbe aus, welche jedoch beim Barium dunkler ist.

Obgleich die analytischen Werte schwanken, liegen sie doch für die einzelnen Komponenten in nicht allzu weiten Grenzen, so dass immerhin ein bestimmter Typus von Verbindungen angenommen werden kann. Ich bemerke noch besonders, dass bei Abwesenheit von Milchsäure die entstehenden Körper nicht eine rein rote, sondern mehr eine schmutzig gelbrote Farbe zeigten. In den mit Milchsäure dargestellten Körpern liess sich Milchsäure qualitativ nachweisen.

Es war somit infolge präparativer Schwierigkeiten nicht möglich, auf dem eingeschlagenen Wege die Frage nach der Natur dieser Farblacke zu klären.

Ich suchte daher durch Ausschaltung der Oxyfettsäure und durch Wahl eines anderen Metalls einfachere Verhält-

nisse und Versuchsbedingungen zu schaffen. Als solches kam das Eisen in Betracht und zu den folgenden Versuchen diente das alkohollösliche Ferriacetat als Ausgangsmaterial.

Dass dreiwertiges Eisen in alkalischer Lösung mit Alizarin Salze der Trializarato-ferrisäure liefert, wurde oben bereits erwähnt. Es war nun zu untersuchen, welche Anionen in saurer Lösung entstehen würden.

Da Brenzcatechin und Alizarin in alkalischer Lösung mit Eisen analoge Komplexe ergeben, stand zu erwarten, dass dies auch in saurer Lösung der Fall sein würde.

Beim Brenzcatechin waren in essigsaurer Lösung Salze des violetten Dibrenzcatechin-ferrianions entstanden.

Demnach hätte man beim Alizarin ein Dializarato-ferrianion erwarten dürfen. Salze eines solchen liesen sich jedoch nicht isolieren oder mit Sicherheit erkennen.

Bei den Versuchen wurde eine Lösung von Ferriacetat und Alkaliacetat in Alkohol in molekularen Mengen dargestellt und in der Hitze einer gesättigten Lösung von Alizarin in Alkohol hinzugefügt. Beim langsamen Erkalten der Lösung schieden sich dann je nach den angewandten Mengen und Verhältnissen amorphe schwarze Pulver oder mehr oder weniger gut kristallisierte, bronzeglänzende Körper aus. Je mehr Alkaliacetat in der Lösung vorhanden war, desto besser kristallisierte Verbindungen wurden erhalten. Indessen war es auch hier nicht möglich, einen Stoff von genügender Einheitlichkeit zu isolieren.

Auch bei ganz gleichen präparativen Arbeitsbedingungen und unter Anwendung gleicher Mengen der Ausgangsstoffe schieden sich verschiedene Körper aus.

Dies rührt einmal daher, dass in alkoholischen Lösungen von Alizarin und Alkaliacetaten die Möglichkeit der Bildung von schwerlöslichen sauren Alkalializaraten gegeben ist, wie solche früher beobachtet wurden [1]).

1) Weinland und Binder B. 45. 1113, (1912).

Bei meinen Versuchen ist ihr Auftreten besonders bei den an Alkali reicheren Lösungen sehr wohl möglich. Sodann ist es nicht ausgeschlossen, dass sich Essigsäure an der Komplexbildung beteiligt und selbst die Einlagerung von in der Lösung entstehendem Essigester ist nicht ganz von der Hand zu weisen.

Ausserdem bestehen noch folgende Möglichkeiten: Es können mehrkernige, verwickelt zusammengesetzte Anionen auftreten, wie ein solches z. B. bei Pyrogalloleisenverbindungen [1]) beobachtet wurde.

$$[Fe_3\ (C_6H_3O_3)_5]\ H_6\ (NH_3)\ .\ CH_2O$$

Endlich ist es möglich, dass die vom Alizarin nicht zersetzten Hexaacetatoferrikationen des Ferriacetats mit komplexen Alizaratoferrisäuren Salze gebildet haben, die sich je nach ihrer Löslichkeit mit ausgeschieden haben können.

In der folgenden Tabelle sind einerseits die angewandten Mengenverhältnisse der Ausgangssubstanzen und andererseits die stöchiometrischen Verhältnisse in den erhaltenen Körpern wiedergegeben.

Fe : Aliz : K	Fe : Aliz : K
1 : 1,5 : 20	1 : 1,73 : 1,68
1 : 2 : 10	1 : 1,76 : 2,15
1 : 2 : 15	1 : 1,8 : 1,69
1 : 3 : 2	1 : 1,85 : 1,65
1 : 3 : 20	1 : 2,16 : 2
1 : 2,5 : 20	1 : 2,84 : 2,52

Die analytischen Werte, die obigen Zahlen zugrunde liegen, sind folgende:

1 : 1,5 : 20

0,6144 g Sbst. erg. 0,4436 g Aliz. = 72,2 %
0,0850 g Fe_2O_3 = 9,68 % Fe
0,1592 g K_2SO_4 = 11,36 % K

1) Weinland und W. Denzel B. 47. 2755 (1914).

1 : 2 : 10

0,7998 g Sbst. erg. 0,5254 g Aliz. = 65,69 %
0,1016 g Fe_2O_3 = 8,68 % Fe
0,2334 g K_2SO_4 = 13,10 % K

1 : 2 : 15

1,0382 g Sbst. erg. 0,7012 g Aliz. = 71,14 %
0,1294 g Fe_2O_3 = 9,18 % Fe
0,2368 g K_2SO_4 = 10,78 % K

1 : 3 : 2

0,8326 g Sbst. erg. 0,5850 g Aliz. = 70,26 %
0,1050 g Fe_2O_3 = 8,82 % Fe
0,1886 g K_2SO_4 = 10,16 % K

1 : 3 : 20

0,6240 g Sbst. erg. 0,4336 g Aliz. = 69,49 %
0,0692 g Fe_2O_3 = 7,74 % Fe

1 : 2,5 : 20

0,6645 g Sbst. erg. 0,4996 g Aliz. = 75,18 %
0,0586 g Fe_2O_3 = 6,17 % Fe
0,1608 g K_2SO_4 = 10,85 % K

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass zwischen den angewandten Mengenverhältnissen und der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen eine unzweideutige Beziehung nicht besteht.

Es scheinen demnach ziemlich verwickelte Verhältnisse bei dieser zweifellos existierenden Klasse von Komplexen vorzuliegen.